

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-311573

(43)Date of publication of application : 15.12.1989

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01G 9/00

(21)Application number : 01-046688

(71)Applicant : IMPERIAL CHEM IND PLC <ICI>

(22)Date of filing : 01.03.1989

(72)Inventor : CHESHIRE PHILLIP
PRZEWORSKI JOZEF

(30)Priority

Priority number : 88 8804860 Priority date : 01.03.1988 Priority country : GB

(54) ELECTROCHEMICAL OR ELECTROLYTIC DEVICE, AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high output density by adopting a substance wherein ionized ammonium salt, alkali metal salt, or alkaline earth metal salt is dissolved into base material composed of a given polymer main chain and/or aprotic liquid as a solid electrolyte.

CONSTITUTION: A solid electrolyte is obtained from a substance wherein ionized ammonium salt, alkali metal salt, or alkaline earth metal salt is dissolved into base material composed of a polymer main chain and/or aprotic liquid. The base material is composed of the polymer main chain having a side chain which is coupled with a polymer main chain and having a polar group containing no active hydrogen atom. The polymer main chain is to be an organic atom chain, or an inorganic-organic molecular chain, and contains a mean molecular skeleton units of 2500-10000 to a chain, and has a crosslinking parts of 50-800 to a chain. The polar aprotic liquid is an optional liquid compatible with the remaining component of the solid electrolyte, and has a dielectric constant of at least 20 and/or a dipole moment of 1.5 debyes.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-311573

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月15日

H 01 M 10/40
H 01 G 9/00

3 0 1

A-8424-5H
7924-5E

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全19頁)

⑭ 発明の名称 電気化学的又は電解装置及びその製造方法

⑮ 特 願 平1-46688

⑯ 出 願 平1(1989)3月1日

優先権主張 ⑰ 1988年3月1日 ⑱ イギリス(GB) ⑲ 8804860

⑳ 発 明 者	フィリップ・チェシャー	イギリス国。チェシャー。ランコーン。ザ。ヒース(番地 その他表示なし)
㉑ 発 明 者	ジョセフ・エミリオ・ ブルゼヴォルスキー	イギリス国。チェシャー。ランコーン。ザ。ヒース(番地 その他表示なし)
㉒ 出 願 人	インベリアル・ケミカル・ インダストリー ズ・ビーエルシー	イギリス国。ロンドン。エス。ダブリュ。1。ビー。3。 ジェイ・エフ。ミルバンク。インベリアル・ケミカル・ハ ウス(番地その他表示なし)
㉓ 代 理 人	弁理士 八木田 茂	外2名

明 細 書

1. 発明の名称

電気化学的又は電解装置及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 固体電解質によって分離されている導電性アノードとカソードとからなりかつ一方の電極が他方の電極を包囲している電気化学的又は電解装置であって、上記固体電解質が

(a) 重合体主鎖に結合された側鎖であってかつ活性水素原子を含有していない極性基を有する側鎖を有する重合体主鎖からなる母材；

(b) 上記母材中に分散させた極性非プロトン液体；及び

(c) 前記母材及び／又は非プロトン液体中に溶解させたイオン化アンモニウム塩、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩；

からなることを特徴とする電気化学的又は電解装置。

2. 相互に電気化学的反応を行うことのできる電極を有する電気化学的セルである、請求項1記

載の装置。

3. 可撓性のマルチ-サイズケーブルの形を有する、請求1記載の装置。

4. 母材の重合体主鎖は架橋されておりかつ本質的に有機質でありそして側鎖はエステル又はエーテル結合を有する、請求項1記載の装置。

5. 主鎖は主鎖及び／又は側鎖の間の、又は、他の懸吊基中のC-C結合又はオキシ官能基により架橋されている、請求項4記載の装置。

6. 重合体主鎖の単量体単位の2～8%は側鎖又は他の懸吊基により架橋されておりそして重合体主鎖は連鎖当り、平均して2,500～10,000個の骨格構成単量体を有する、請求項1記載の装置。

7. 極性非プロトン液体はエチレン又はプロピレンカーボネート、ジアルキルホルムアミド又はスルホキシド、環式エーテル、スルホラン又はビス(ポリアルコキシアルキル)カーボネート又は環式アミドでありそして母材100重量部当り35～200重量部の割合で母材中に存在している、請求項1記載の装置。

8. 請求項1記載の固体電解質の母材中に、30～60%の MnO_2 と2～10%のカーボンブラック、アセチレンブラック又は遷移金属(上記%はカソードの全重量に基づく重量%である)の固体分散物を 40μ 以下の粒子径を有する粒子として含有するカソードを有する、請求項2記載の装置。

9. 一方の電極を固体電解質又はその先駆体で包囲し、必要に応じ、かかる先駆体を固体電解質に転化し、ついで固体電解質を他の電極で包囲することを特徴とする、請求項1記載の電気化学的又は電解装置の製造方法。

10. 固体電解質又はその先駆体を環状横断面を有するワイヤー電極又は電極集成体に薄い円筒状被膜として施しそして他方の電極を固体電解質に同様に薄い被膜として施す、請求項9記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は固体電解質(solid electrolyte)を含有する、バッテリー(電気化学的セル)及び電解コンデンサーのごとき電気化学的反応及び電解用装置に関する。

そして、通常、伸長しているであろう。例えば、電極の一方、特に固体電解質は薄い同軸円筒形フィルムであることができ、従って、装置は高度に小形(compact)であり、可撓性のマルチ-シーズケーブル(multi-sheathed cable)の形であり、従って任意所望の形状に適合し得る。

本発明によれば、更に、前記装置の製造方法も提供される。

固体電解質は

a) 重合体主鎖に結合された側鎖であってかつ活性水素原子を含有していない極性基を有する側鎖を有する重合体主鎖からなる母材；

b) 上記母材中に分散させた極性非プロトン液体；及び

c) 前記母材及び/又は非プロトン液体中に溶解させたイオン化アンモニウム塩、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩；からなる。

重合体主鎖は架橋されていることが好ましい。

本発明の装置中の固体電解質の母材においては、(好ましくは架橋されている)重合体主鎖(これに

本発明者は液体を含有する特殊なタイプの固体電解質は、液体を含有しているにも拘わらず、有利なことには取扱いの際に乾燥状態にあり、寸法安定性で、粘結性で(cohesive)かつ可撓性であり、良好な弾性的にレジリエントな引張特性及び圧縮特性を有しかつ予想外に良好な導電性を有することを知見した。従って固体電解質は高エネルギー密度装置、例えば室温で予想外に高い出力密度(すなわち、単位重量当りの出力)を有するバッテリーの製造に適しておりかつその製造を可能にしている。このタイプの固体電解質について以下において更に説明する。

従って本発明によれば、固体電解質により分離されているアノード(陽極)とカソード(陰極)とからなりかつ一方の電極が他方の電極により包囲されている電気化学的又は電解装置が提供される。

本発明の装置が電気化学的セル(electrochemical cell)(又はバッテリー)である場合には、電極は勿論、相互の電気化学的反応を行い得るであろう。

好ましい態様においては、装置は可撓性であり、

側鎖が結合している)は、例えば、硫黄、窒素、磷又は酸素原子を場合により含有する有機重合体鎖のごとき、本質的に有機質の分子鎖であるか、又は、珪素と酸素原子を含有する重合体鎖例えば重合体状ポリシロキサン鎖からなる重合体鎖のごとき無機-有機質分子鎖であり得る。

本質的に有機質の架橋重合体主鎖は架橋性官能基例えばオキシ基又は架橋-C=C-基を有する炭化水素又はポリエーテルであることが適当である。かかる架橋重合体主鎖は遊離の架橋性官能基、例えば、-C=C-官能基を含有していないか又は最大でも数個しか含有していないことが好ましい。

架橋性官能基、例えば-C=C-官能基は懸吊していることが適当でありそして側鎖中に、例えば末端位置に存在し得る。

しかしながら、主鎖中の(及び/又は前記で定義した如き側鎖中の)連鎖原子間のC-C結合により架橋される、特定の架橋性官能基を有していない重合体主鎖も本発明の範囲に包囲される。

良好な機械的特性例えば引裂抵抗及び弾性レジ

リエンスを得るためにはそして極性液体について、選択した装填率において固体電解質が周囲温度で固体のままであるようにするためには、重合体主鎖が架橋していることが好ましい。しかしながら、過度の架橋は固体電解質の他の望ましい物理的特性例えば固体電解質の伸長性、採用可能な液体の装填率及び導電性並びに固体電解質の電極への接着性(この性質により装置の製造が容易になり得る)に不利な影響を与える傾向がある。ある場合には、最後に述べた性質、すなわち固体電解質の電極への接着性は、本発明の装置中の固体電解質の母材中で使用するための重合体の性質の中の主要なものとなることがあり、従って、重合体主鎖は架橋していないものでさえあり得る。しかしながら、ある程度架橋していることが、通常、好ましい。最適な架橋の程度は前記の種々の性質のバランスによって決定されかつ(特に)特定の母材材料について広い範囲で変動するであろう。後記する固体電解質の組成の範囲内においては、かかる最適化は主として日常試験により行い得る。しか

素及びポリエーテル連鎖についてはオキシカルボン酸又はカーボネートを介して、主鎖に結合したポリアルキレンオキシド又はポリアルキレンオキシドカーボネート側鎖であることが好ましい。

「末端キャップされた」("end-capped")とはかかる側鎖中の末端OH基が活性水素原子を含まない基、例えばエーテル又はエステル基で置換されていることを本明細書では意味する。

かかる好ましい主鎖及び側鎖において、側鎖極性基(結合用の基を除外する)と母材中の全炭素原子との当量比は2:3~1:6の範囲にあることが適当であり、好ましくは2:3~1:4例えば1:2~1:3の範囲にあり得る。

前記の好ましいポリエーテル型の側鎖を有する好ましいポリエーテル主鎖は例えば、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドからなる単量体を例えばブタジエンモノオキシド、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート及びビニルグリシジルエーテルから選んだ化合物と共重合させそして更にグリシドールと共重合させる

しながら、一例として示せば、主鎖分子骨格の単量体単位の2~8%を、多くの場合、かかる単量体から懸吊した官能基を介して、架橋結合させることがしばしば適当である。以下に詳細に記載した固体電解質の具体例において、重合体主鎖は典型的には連鎖当り、平均で2,500~10,000個の分子骨格単位(backbone unit)を含有し、そして連鎖当り50~800個の架橋結合部を有する。これに対応する固体電解質は本発明の好ましい態様を構成する。各々の重合体主鎖に平均して少なくとも2個、好ましくは少なくとも4個(例えば前記の好ましい主鎖内では10~10,000個)の側鎖(前述した如き)が結合していることが適当である。

かかる側鎖中の極性基は例えばエステル又はエーテル結合部であり得る。

母材は(好ましくは架橋結合した)炭化水素又はポリエーテル連鎖から本質的になることが好ましいが、この場合には、側鎖は末端キャップされた(end-capped)ポリエーテル又はポリエーテルエステル、例えばオキシ基を介して、あるいは炭化水

素により形成させ得る。

グリシドールから得られる遊離-OH基及びポリエーテル連鎖の末端-OH基を、例えば塩基性又は酸性触媒を用いてアルキレンオキシド好ましくはエチレンオキシド及び場合によりその誘導体と反応させることにより、前述の如き極性基を含有する側鎖を形成させ得る。遊離のOH基は活性酸素原子を除去する("キャップする")ために反応させ得る；例えば塩基性触媒の存在下でアルキルハライド例えば塩化メチルと反応させることによりアルコキシ基を形成させるかあるいはカルボン酸又はその無水物と反応させることによりエステル基を形成させることができる。

前記の架橋重合体の何れかが主鎖又は側鎖中に-C=C-基を含有する場合には、該重合体は、一般には側鎖の形成後及び(実施するならば)キャッピング後に、例えばフリーラジカル又はγ-照射を用いて架橋させ得る。

架橋は、不飽和基が存在しない場合でも、例えば場合によっては加熱しながらフリーラジカル形

成物質例えばベンゾイルパーオキシドの如き過酸化合物を用いて達成し得る。しかしながら、この方法は母材を形成させるための容器に母材が接着することを招来し且つ架橋の程度が非常に低いので、得られる固体電解質は良好な室温導電率を有するけれども、かかる母材の機械的特性(例えば引裂耐性)は最適値より低いものとなる。従って、架橋結合した連鎖が少量の遊離架橋性基を含有するように、架橋を架橋性官能基例えば $-C=C-$ 基の反応により例えば炭化水素連鎖又はポリエーテル連鎖間で生起させることが一般に好ましい。しかしながら、後記するごとく、固体電解質の薄いフィルム又は支持体に接着する固体電解質を含有する薄いフィルムカソードを形成させることが好ましい。このような場合には、引裂抵抗のとき固体電解質の物理的性質は支持体への接着性よりしばしば重要ではなく、前記の僅かに架橋した母材は、後者の性質を有するため、上記した用途に好ましいものである。

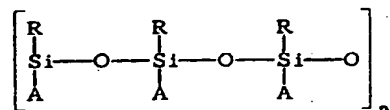
好ましい炭化水素主鎖は $-C=C-$ 基を含有する部

リエチレンオキシドカーボネートジメタクリレート又はジアクリレートであることができ、これらは次後に単独に重合される。

側鎖の末端 - キヤッピング(end-capping)(活性水素原子を除去するため)及び主鎖の架橋は、架橋結合の場合には、架橋性の $-C=C-$ 基が存在するか又は存在しないかに応じて前記の如く実施できる。

単量体中の $-C=C-$ 基の好適な重合はフリーラジカル又は原子団の転移による重合開始又は γ -照射を用いて実施できる。かかる条件は本質的には架橋結合を同時に又は直後に行なうことができあるいは同時又は直後の架橋結合を行なうように調節できるので、単量体からの架橋した母材の形成は、特に二官能性の共単量体を用いる場合には、ワンポイント法として操作できる。

有機-無機質ポリシロキサン連鎖(及びこれに結合した側鎖)は次式:



分(moiety)の重合により予め形成させ得る。かかる重合体は場合により架橋性官能基(例えば別の $-C=C-$ 官能基)を介して、例えば末端位置にある前記で定義したとき側鎖中の官能基のとき好ましくは主鎖から懸吊している架橋性基を介して逐次的に又は同時に架橋させる。即ち、例えば、重合体主鎖は単一の $-C=C-$ 官能基と前述した如き側鎖部分とを含有する第1の単量体種及び場合により、最終的に得られる主鎖に少なくとも1個の架橋性 $-C=C-$ 官能基(これは懸垂していることが多くしかも前述した如き側鎖中にあることが多い)を与えるために2個の $-C=C-$ 官能基を含有している第2の単量体の重合によって形成できる。側鎖部分は末端キャップしたポリエーテル又はポリエステル連鎖であり得る。即ち例えば第1の単量体種は、場合によっては共単量体としてのアリルメタクリレート又はアクリレートと共重合されるメトキシポリエチレンオキシドメタクリレート又はアクリレート、あるいはポリエチレンオキシドジメタクリレート又はジアクリレート、あるいはポ

〔式中各々のRは夫々、アルキル基又は架橋したアルケニル基、好ましくは C_{1-6} アルキル基又は架橋した C_{1-6} アルケニル基特にメチル基であるか又は架橋性のオキシ基であり、各々の基AはRについて定義した如き基である(好ましい基Aは基Rの場合と同じである)か又は末端キャップされたポリエーテル又はポリエーテルエステルを含有する側鎖(前述した如き側鎖)、例えばキャップされたポリアルキレンオキシド又はポリアルキレンオキシドカーボネート基を含有する側鎖であり、基Aの少なくとも20%、好ましくは少なくとも40%がかかる側鎖である〕を有するものであることが好ましい。

かかるポリシロキサン連鎖はオキシ基である時の基Rを介して前述したR及び/又はA中の $-C=C-$ 官能基を介して架橋される。対応の母材は遊離 $-C=C-$ 官能基を全く含まないか又は多くとも数個しか含有していないことが好ましい。

前述した如き側鎖である基Aの最適割合(%)は(就中)特定の母材材料について前記した範囲内で

大幅に変化するものであり、その決定は日常的試験の問題である。かかるポリシロキサンについての適当で典型的な架橋結合度及び主鎖長は前述した本質的に有機質の重合体について記載されたようなものである。

対応の母材は、前述した如きR及びA基の全てを完全に備えた個々の連鎖又はこれの架橋性前駆体を予備形成し、前記した如く所望ならば側鎖を次後に末端キャッピングし、次いで加熱により架橋させることにより好適に形成させ得る。Rがオキシ基である架橋性の官能基については、対応の連鎖(但しRはHである)を予備形成しついで十分な水を存在させて所望個数のオキシ官能性を得る。架橋は不活性雰囲気例えば窒素の雰囲気で行なうのが好ましい。所望ならば酸素を存在させ得るが、架橋を促進する傾向があり、かくして酸素と接触している母材の表面上にスキン層を生ずる。

不飽和部が存在しない場合には、有機重合体連鎖について前記した如く、フリーラジカルの転移

により開始する架橋を実施できる。

前記の記載から、要約すると母材は特に、

(i) 側鎖を有していない、対応の本質的に有機質の架橋した主鎖よりなる母材に(前記で定義した如き)側鎖を付加するか又は

(ii) 重合体連鎖に結合した(前記で定義した如き)側鎖を有する、本質的に有機質の又は無機-有機質の重合体連鎖の母材を架橋させることにより形成できることが判るであろう。

(iii) の場合には原料としての母材又は生成物としての母材は好ましくは0~100℃で容易に晶出しない母材である。前記方法の何れかによる母材の形成は一般に、以下に詳細に記載するとき固体電解質の製造中に行われるであろう。

母材に分散される適当な極性非プロトン液体は固体電解質の残りの成分と相溶性の任意のものであり得るが、該液体としては少なくとも20、好ましくは少なくとも50の誘電率及び/又は少なくとも1.5デバイ、好ましくは少なくとも3デバイの双極子モーメントを有する任意の液体が挙げられ

る。該液体は純粋な液体であるか又は液体の混合物(相互溶液)であるか又は固体電解質の前述した如き塩成分(c)以外の固体溶質の溶液であり得る。前記の定義内で、適当でかつ好ましい液体は、 NO_2 、CNは好ましくは $-\text{A}_1-\text{E}-\text{A}_2$ 基(但し A_1 及び A_2 は、各々、結合手、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}-$ (但しRは C_{1-} 、アルキル基である)であり、Eは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{P}(\text{O})\text{A}_3$ (但し A_3 は A_1 及び A_2 について定義したものと同一であるか又は A_1 及び A_2 が各々結合手である時には $-\text{O}-$ である)である)を有する成分からなるか又は該成分を含有する液体である。かかる液体又はその成分は、酸性の水素原子を有していないが極性を増大させることが知られている他の置換基、例えば第2級アミノ基、エステル化したカルボキシル基及びかかる場合により置換されたアミノカルボニル基をも含有できる。

$-\text{A}_1-\text{E}-\text{A}_2-$ 基を含有する適当でかつ好ましい極性非プロトン液体又は成分としては、 $\text{R}_1-\text{A}_1-\text{P}(\text{O})(\text{A}_3-\text{R}_3)-\text{A}_2-\text{R}_2$ を含めて $\text{R}_1-\text{A}_1-\text{E}-\text{A}_2-\text{R}_2$ (式中 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々、水素又は場合により置換され

たハイドロカルビル基であるかあるいは R_1 及び R_2 は一緒になって環式の $\text{R}_1-\text{A}_1-\text{E}-\text{A}_2-\text{R}_2$ 化合物を形成する、場合により置換されたハイドロカルビル基であり、例えばそれぞれ C_{1-} 、アルキル及び C_{2-} 、アルカ- α 、 ω -ジイル基を包含する、場合により末端ではない位置がオキサ-置換されている C_{1-} 、アルキル基である)で表わされる液体又は成分が挙げられる。

従ってかかる液体又はその成分としては、アミド($-\text{CONR}-$)例えばジアルキルホルムアミド例えばジメチルホルムアミド及びN-メチルピロリドン; スルホキシド($-\text{SO}-$)例えばジメチルスルホキシド及びチオフェン-1-オキシド; スルホン($-\text{SO}_2-$)例えばジメチルスルホン及びスルホラン; カーボネート($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)例えば場合によりオキサ置換されたジアルキル及びアルキレンカーボネート例えばジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート及びビス(メトキシエトキシエチル)及びビス(メトキシプロポキシプロピル)カーボネートのときビス(ポリアルコキシアルキル)カーボネート;

及びエチレン及びプロピレンカーボネートが挙げられる。

かかる液体の一群にはエチレン又はプロピレンカーボネート、ジアルキルホルムアミド又は−スルホキシド、好ましくは各々のアルキル基がC₁−、アルキル基であるジアルキルホルムアミド又は−スルホキシド、又は環式エーテル例えばテトラヒドロフラン、又はより高い粘度の液体例えばスルホラン又は前記のより高分子量の同類物、例えばビス(ポリアルコキシアルキル)カーボネート例えばビス(メトキシエトキシエチル)カーボネートが含まれる。

好ましい液体としては環式アミド例えばN-メチルピロリドン及び環式カーボネート例えばプロピレンカーボネートが挙げられる。

前記液体は代表的には母材 100重量部当り5〜250重量部、好ましくは35〜200重量部の量で母材中に存在し得る。

母材は実際の問題として極性非プロトン液体に不溶性であるか、又は、可溶性である場合におい

塩の混合物も使用できる。

前記の塩は例えば、母材80〜18,000重量部、好ましくは200〜18,000重量部、より好ましくは200〜7000重量部及び好ましくは400〜7000重量部当り、塩1当量重量部の母材：塩の当量重量比で母材中に存在させ得る。母材が側鎖及び／又は主鎖中に酸素原子を含有する場合には、これらの比率は母材酸素原子の当量数により表わし得る。該塩は4〜100当量、好ましくは10〜40当量の母材酸素原子当り、1当量のごとき比率で存在し得る。

固体電解質は下記の工程；すなわち

(a) 母材を形成する工程；

(b) 該母材又はその前駆体中に高度にイオン化した塩を配合する工程；及び

(c) 該母材又はその前駆体中に極性非プロトン液体を導入する工程；

を実施可能な任意の順序で行うことからなる方法によって形成できる。

有質又は有機−無機質重合体母材の場合には、上記の工程を(b)、(a)及び(c)の順序で行うことが

ても、母材中の液体の濃度は母材を認め得る程に大きな程度まで溶解させるには不十分なものでなければならぬことは明らかである。勿論何れかの塩が母材に不溶性である場合には、液体濃度は塩を適度に溶解させるのに十分なものであるべきである。これらの制限条件内で適当な材料及び濃度は当業者には明らかであるか又は日常試験により決定され得るであろう。

母材及び／又は液体中に溶解したイオン化アンモニウム塩、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩中のイオン、好ましくは全部が個々に分離しているか又はイオン対として又はより高度の集合体例えば三重イオンとして存在できる。該塩はNH₄⁺、Na⁺、Li⁺又はHg²⁺の塩、好ましくはNa⁺、K⁺又はLi⁺の塩、特に好ましくはLi⁺の塩であり得る。塩のアニオンの適当な例としては、一価及び二価のアニオン、硫中、I⁻、SCN⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、BCl₄⁻、BPh₄⁻、アルカリ−ルスルホネートイオン及び好ましくはCF₃SO₂⁻、C₂O₄⁻及びBF₄⁻が挙げられる。好ましい塩はリチウムトリフレートCF₃SO₂Liである。

好ましい。

かかる場合には、イオン化した塩を架橋重合体母材の前駆体である材料（該材料は架橋母材の未架橋重合体前駆体であり得るか又はオリゴマー又は単量体又はかかる物質の混合物であることができる）中に配合する。かくして母材の形成は例えば前述した如き架橋及び場合によっては重合を伴ない、これの何れも溶剤即ちビヒクルを用いて又は用いずに行ない得る。

要約すると、かかる場合には工程(b)においてイオン化した塩又はその溶液を母材の前駆体又はその溶液に溶解させついで工程(a)において必要に応じて溶剤を除去しながら、前記前駆体を例えば主鎖分子骨格当り平均して2,500〜10,000の単量体単位になるまで必要に応じて重合し且つ多くの場合架橋させて固体の母材を形成させついで工程(c)において非プロトン液体を導入する。

工程(c)は、必要ならば真空下で及び／又は上昇した温度で、例えば生成物を液体の蒸気に蒸餾することにより行ない得る。より多量の液体を配

合するためには、母材を液体中に浸漬することが必要であり得る。

母材から塩が浸出されるか又は浸透するのを防止するためには、液体は例えば1M又は2M溶液としてより多量の塩を含有すべきである。母材中に追加の塩を配合することを回避するためには、勿論追加の塩を配合することが望ましくない場合に、浸漬前の母材中及び溶液中の塩の化学電位(ポテンシャル)を概略調和させるべきである。しかしながら、ある種の母材及び液体中のある種の塩については、高濃度の塩は恐らくはイオン集合体の形成により固体電解質の導電率を不都合に減少させることがあり得る。導電率の最適化は例えば後記の表(E4.1)~(E4.4)に示した如く容易にかつ日常試験により行い得ることである。

前記したごとく、本発明の装置の一方の電極は、例えば固体電解質によって他方の(コア)電極から分離されているシースとして、他方の電極を包囲している。この構造を有することによって、高エネルギー密度装置、例えば、電極と固体電解質が

り、従来の集成体の製造においてはより複雑な方法が必要であるのに対して、本発明によればワイヤトウを慣用の方法で被覆することにより集成体を容易に製造し得る。

本発明の装置(例えばセル)においては、固体電解質は該電解質が粘結性で(cohesive)かつ連続的である限り電極の間で任意の厚さを有することができそして可能な限り薄いものであることが明らかに有利でありかつ好ましい。固体電解質は典型的には1000~2 μ 、例えば200~10 μ 及び100~10 μ の厚さであることができそして厚さがより大きい場合でも可撓性でありまた厚さがより小さい場合においても寸法安定性でかつ粘結性である。電極(後記する)については厚さがより小さい場合には固体電解質は支持体、すなわちアノード及び/又はカソードに施すことが必要であり(このアノード及びカソードは後記するごとく更に支持され得る)そして支持体上に先駆体を被覆しついで母材をその場で形成させることが望ましいことあり得る。

不完全に(roughly)接触している層の堆積体を形成している、高出力密度(すなわち単位重量当りの出力)を有する電池において通常使用されている構造によって提供される利点の他に、多数の利点が得られる。後者の形式の集成体は大気からシールすることが必要であり、そしてこれは前記した層の堆積体をこれより僅かに大きい2枚のプラスチックシートの上にサンドイッチしついでこれらを堆積体の周辺に沿って、通常、熱溶融接着剤を用いてシールしついで全体を電池(プラスチック)フィルム中に封入することにより行われる。接着部分は常にかかる構造体における弱点であり、この欠点は本発明においては一連の継目のないシースからなる集成体によって排除される。

好ましい具体例においては全ての部材が円筒状である。従来の集成体の別の欠点は最終カプセルの端部が鋭利な曲線であり、この部分が常に応力と摩擦の影響を受け易いことである。このような欠点は本発明の好ましい具体例により排除される。

更に、上記したごとき構造を採用することによ

10 μ に近い厚さを有する固体電解質は、該電解質を含有するセルのすでに良好な出力密度を更に増大させるという理由で好ましいことは理解されるであろう。電気化学的セルの“シースワイヤー”構造中の前記寸法を有するシース電解質は本発明の好ましい態様である；その理由は固体電解質は良好な粘結性、引張特性及び圧縮特性を有しており(これらの性質が得られるセルに大きな汎用性を付与している)従って、固体電解質は任意の形状に適合し得るからである。

コンデンサー中の電極は任意の適当な不活性且つ導電性の材料、例えばかかる装置に通常用いる金属又はカーボンブラックからなるものであり得る。電極に付加される且つこれに接触している導電性の集電体は一般には不必要であろう。

セル中のアノードは一般に、酸化性電子を失ってカチオン種を形成し得る材料よりなる。これに対応してカソードは一般に還元すべき電子を受け入れ得る材料(即ち潜在的酸化体: potential oxidant)よりなる。1つの具体例では、これらの

電極的反応(electrode process)は可逆的であり、従ってセルは二次電池である。

即ち例えばアノードはNa、K又は好ましくはLiの如きアルカリ金属であるか又は該金属を包含していることが適当であり得る。アルカリ金属は例えばリチウムアルミニウム合金中の合金成分として包含されることができあるいは余り好都合でないが潜在的に塩化できる(salifiable)(導電性)重合体中のドーパ剤、特に広範囲の非局在化(delocalised)電子系を有する重合体例えばポリ(p-フェニレン)又はポリアセチレン中のドーパ剤として包含されることができ、アノード材料はしばしば固体電解質中の高度にイオン化した塩のアルカリ金属カチオンと同じ元素であるか又はこの元素を含有している。かかる場合には、母材はアノード金属に反応性の水素原子例えばカルボニルオキシ基に対して α -結合している水素原子を含有すべきでない。アノードは固体電解質とカソードとにより順次包囲されているコア(例えば金属製の場合、ホイル又は好ましくは単一又はマル

チストランドワイヤー)であるか、又は固体電解質とカソードとを順次包囲している薄いシース(例えば金属製の場合、ホイル)中にあるコア(例えば、前記と同様のもの)であることが好都合である。アノードは導電性のコアであるか又はかかるコア上の被覆であることがより好ましい。

アノードは該アノードが粘結性でかつ連続的である限り任意の厚さを有することができ、そして出来るだけ薄いことがしばしば望ましい(但しセルが電極の平面での伝導に依存するものでないことを条件とする)。アノードは典型的には被覆又はホイルの場合、厚さが2500~5 μ 、例えば25~50 μ 、ワイヤーの場合、直径が0.75~2.5mmであり得る。より薄い厚さの場合にはアノード支持体、例えばシースセル壁及び/又は電解質、最も好ましくは導電性コア上の被覆であることが好ましいことは理解されるであろう。例えば蒸着によりアノードを支持体に施着することが必要とされることさえあり得る。かかる支持体は例えば少なくとも1個の端子又は端子付属品を備えたニッケル又

はアルミニウムの如き金属製の導電性網体、箔又は好ましくは被覆集電体であり得るか又はこれを含有し得る。支持体はアルミニウムであることが好ましい；その理由はアノードはこの場合、支持体表面上のかつこれと一体化されたりチウムアルミニウム合金被膜であり得るからである。かかる支持体は、コアであるときは、典型的には、例えば直径が0.75~2.5mmのものであり得る。

全体の厚さが可能な限り薄いアノード又は支持体を有するアノード("アノード集成体")がつぎの理由で好ましいこと、すなわち、これらのアノード又はアノード集成体はこれらを含むセルのすでに良好な出力密度を更に増大させるという理由で好ましいことは理解されるであろう。

電気化学的セルの"シースワイヤー"("sheathed wire")構造中の、前記の好ましい寸法を有するワイヤーアノード(集成体)は本発明の非常に好ましい態様である。

カソードは適当には、より高い酸化状態の遷移金属化合物よりなることができる；即ち遷移金属

がより高い酸化状態にあり、この状態からより低い酸化状態に還元できる遷移金属化合物即ち潜在的酸化体よりなることができる。かかる化合物としては遷移金属カルコゲナイド(chalcogenide)例えばオキシド、スルフィド及びセレンアイド例えば TiS_2 、 V_2O_5 、 V_2O_3 、 V_2S_5 、 $NbSe_2$ 、 MoO_3 、 MoS_2 、 MnO_2 、 FeS_2 、 CuO 、 CuS ；遷移金属錯体のカルコゲナイド、例えば、ホスホスルフィド例えば $NiPS_2$ 及びオキシハライド例えば $FeOCl_2$ 及び $CrOBr$ 、遷移金属錯体の窒化物、例えばハロナイトライド例えば $TiNCl_2$ 、 $ZrNCl_2$ 及び $HfNBr$ ；及び別の遷移金属の塩例えば $Cu_2B_2O_6$ 、 $Cu_4O(PO_4)_2$ 、 $CuBi_2O_6$ 、 $BiO(CrO_4)_2$ 、及び $AgBi(CrO_4)_2$ が挙げられる。カソードは、余り好都合ではないが、別法として、アニオンが高度にイオン化されている塩のアニオンと同じであり得る、アニオン(P-)でドーパした導電性重合体、例えば $CF_3SO_3^-$ 又は AsF_6^- でドーパしたポリ-p-フェニレンの形の潜在的酸化体、あるいは広い範囲の非局在化電子系を有する中性重合体の形の潜在酸化体よりなり得る。上記の中性重合

体は還元すると塩化できる(導電性の)重合体を与えそしてこの重合体は固体電解質の高度にイオン化した塩から使用中に拡散によりカチオンを配合されることによってドーブされる; 上記中性重合体は例えば Li^+ カチオンで n-ドーブされた還元ポリ-p-フェニレンである。

好適な化合物としては TiS_2 、 V_6O_{13} 、及び MnO_2 、特に、カソード-レドックスプロセスが潜在的に可逆性である V_6O_{13} が挙げられる。

使用時、アノードとカソードとの間の内部電流伝導は固体電解質を介して行われるカチオン例えば Li^+ の移動により生起する。

カソードは固体電解質の母材中に潜在的酸化体と高導電性材料とを分散させた固体粉状分散物よりなることが好ましい。

カソード内の典型的なかつ好ましい固体電解質としては前記した固体電解質が挙げられる。

適当な高い導電性を有する任意の材料、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック又は金属例えば遷移金属をカソード分散物中に用いること

されているかかる支持体上でその場で形成させることが必要なこともあり得る(母材の形成は前記した)。アノードについてはかかる支持体は、少なくとも1個の端子又は端子付属品、例えばニッケル製又はニッケル被覆網又はブレード又はブラステックスフィルム上のニッケル被覆を備えた、例えばニッケルのごとき金属からなる導電性ワイヤー又は好ましくは網、箔又は被覆用集電体であるか又はこれらを包含し得る。かかる支持体は、シースである場合、典型的には10~500 μ の厚さであり得る。

アノード又はアノード集成体の場合のごとく、カソード又は支持体を有するカソード(カソード集成体)の(全体の)厚さが可能な限り薄いことは、つぎの理由で好ましいこと、すなわち、かかるアノード又はアノード集成体はこれらを含有するセルの有するすでに良好な出力密度を更に増大させるという理由で好ましいことは理解されるであろう。

電気化学的セルの“シースワイヤ”(sheathed

ができる。

カソード中の前記材料の割合は典型的には潜在的酸化体10~80%、好ましくは30~60%；分散導電性材料1~30%、好ましくは2~10%及び固体電解質10~80%、好ましくは30~60%である。

前記の全ては、全カソードに基づいた重量%である。

分散相は一般に40ミクロン以下の粒度例えば20 μ 以下又は3 μ 以下の粒度の粒子中に存在する。

カソードは、これが粘結性でかつ連続的である限り、任意の厚さを有することができ、そしてセルがカソードの平面での伝導に依存するものではないことを条件として、可能な限り薄いのが明らかに有利で好ましい。カソードは典型的には厚さ1500~3 μ 、例えば150~30 μ であり得る。より薄い厚みではカソードは支持体例えば好ましくはシースセル壁(seathing cell wall)及び/又は電解質又はアノードについて述べたごとき導電性コア上の被膜であることが必要であることは理解されるであろう。カソード母材を例えば先駆体が被覆

wire)”構造体中の前記の好ましい寸法を有するシースカソード(sheath cathode)(集成体)は、カソードとセルが可撓性であり従って任意所望の形状に適合し得ると云う理由で本発明の特に好ましい態様である。

特に、固体電解質を含有するカソードは良好な粘結性と引張特性を有し、これらが得られるセル又はコンデンサーに大きな融通性を付与している。

カソードは下記の追加工程d)、すなわち、

d) 母材又はその先駆体中に通常の方法で潜在的酸化体と導電性材料とを分散させる工程；を包含すること以外、固体電解質の製造と同様の一般的方法で製造し得る。

重合体母材の場合には製造工程はb)、d)、a)及びc)の順序で行うことが好ましい。

前記した装置集成体は絶縁性包装材料、好ましくは湿分及び空気不透過性材料例えば遮断プラスチック中に密封することが望ましい。集成体が好ましい具体例であるシースワイヤーである場合には、このワイヤーは例えばポリエチレンテレフタ

レートの如きポリエステル又はポリエーテルスルホンよりなる熱可塑性フィルムによって外装（シース）することができる。この集成体は例えばビ克蘭（Viclan）（ICI社製）の如き遮断プラスチックのシースにより更に包囲し得る。いずれの場合においても、シースを延長させて軸方向端部を被覆し、必要とされる突出した端子を形成させる。

大きな表面積と大きなキャパシタンスを有するコンデンサー及び同様の高電流のセルの具体例は並列したコンデンサー又はセルからなるバンク（bank）であり、このバンクにおいては成分コンデンサー又はセルは平行に連結された隣接する同軸端子を備えた、一連の同軸シースである。別法として、軸方向端子を直列に連結して、例えば高電圧直列セルバンクを形成させ得る。この集成装置においてはコンデンサー／セル当り、1枚の絶縁体層しか必要とせず、該集成装置中の各々のコンデンサー／セルは絶縁体の隣接するシースの放射状に配列されている内部表面と外部表面によりサンドイッチされている。直列セルバンクにおいて

する、本発明の装置の製造方法が提供される。

前記したごとく、製品セルは、好ましい具体例であるマルチ－シースワイヤーのごとく、高度に小型でかつ可撓性であることが望ましい。

従って本発明の第2の要旨の一つの具体例によれば、固体電解質又はその先駆体を環状横断面を有するワイヤー電極又は電極集成体に薄い円筒状被膜として施しそして他方の電極を固体電解質に同様に薄い被膜として施すことを特徴とする、上記装置の製造方法が提供される。

ワイヤー電極集成体それ自体、第1工程で支持ワイヤーコアに施される電極被覆剤であり得る。

適当な製造方法としては特に（好ましくは同軸的）シースの形の薄層支持体及び被膜を形成させるための方法が挙げられる。

上記の好ましい装置が支持ワイヤーコア上にアノードを有する場合には、リチウムの如きアノード金属を、ニッケル又はアルミニウムの単一又はマルチストランドワイヤー上に例えば蒸発により又は単一ストランドワイヤーの場合にはワイヤー

は外部端子とコネクタは、一方のセルのアノード又はカソードを、それぞれ、隣接するセルのカソード又はアノードにより相互に電気的に接続させてかつ必要に応じて支持体又は集電体を使用して外装することにより省略し得る。所望ならば、この形式のセル又はコンデンサーバンク構造体中の軸表面を（集成装置をシールするために）、同様の絶縁体で被覆し得る。

従って本発明によれば、別の要旨として、セル又はコンデンサーが本発明によるものでありそしてバンク中のセル又はコンデンサーの少なくとも一つのが他方を包囲している、直列及び／又は並列セルバンク又は並列コンデンサーが提供される。

例えば電気化学的セルであるか又は電解コンデンサーである本発明の装置は慣用の支持体の製造法と被覆法によって製造し得る。

従って本発明の第2の要旨によれば、一方の電極を固体電解質又はその先駆体で包囲し、必要に応じて、かかる先駆体を固体電解質に転化し、ついで固体電解質を他の電極で包囲することを特徴と

の周囲での押出により、被覆し得る。

ついで固体電解質はワイヤー又は被覆ワイヤーに施し得る。

このことは固体電解質又はその先駆体の薄い注型フィルムからなるロールの数枚によりワイヤーを包囲するか又は固体電解質又はその先駆体をワイヤーの周囲に押出しついで必要に応じて先駆体を固体電解質に転化することにより行い得る。

先駆体を施す場合には、この先駆体は架橋固体電解質の未架橋先駆体であるか又は極性液体を含有していない先駆体母材であり得る。“その場”で電解質を形成させる方法は固体電解質の一般的製造法と実質的に同一の方法を使用してワイヤー上で行い得る。要約すれば、かかる場合には、前記方法（塩の融合）の第1工程（b）において高度にイオン化した塩又はその溶液を母材の未架橋先駆体中に溶解する。

先駆体が極性液体を含有していない母材である場合には、先駆体をワイヤー又は被覆ワイヤー上に施す；この操作は追加的な溶剤又はビヒクルを

使用するか又は使用することなしに行い得る；ついで先駆体被覆を硬化により（場合により溶剤又はビヒクルを蒸発させて）その場で対応の母材に転化する。つぎの工程(c)においては母材を極性の大きい液体（及び場合により更に前記した塩）を配合して固体電解質に転化する。

先駆体が未架橋固体電解質である場合には、工程(c)はその場以外(ex situ)で行われ、先駆体を前記したごとく施し、その場で硬化させる。

電氣的化学セルである本発明の固体電解質装置については複合カソードを同様にその場以外で予め形成させて施すか、又は、特に、非常に薄いカソードの場合には、カソードの高粘性先駆体（例えばカソード材料又はその先駆体、例えば重合体先駆体の高粘性液体又はゲル状分散体）を施しつつ同様にその場でカソードに転化し得る。

最後に、任意の金属（例えばニッケル）製集電体を例えば箔又は網の形で又は（例えば蒸発させた）被覆として、カソード及び／又は絶縁体層上に該絶縁体層を施した後に又はこれと一緒に施し得る。

本発明のセルは0.5 A/cm²以上の電流密度例えば1 A/cm²の程度及びそれ以上の電流密度を可能とする。典型的な電圧は2.5～4 Vの範囲にある。150 Wh/kgより大きいエネルギー密度を生じ得る。

a) かかるセル中の固体電解質がカルボキシ-ポリエチレンオキシド-カルボニル架橋基と側鎖基又は主鎖中の連鎖の間のアルキレン-架橋基により架橋された場合により酸素原子を含有する（例えばポリエチレンオキシド）炭化水素重合体連鎖からなる母材に基づくものであり；

b) 母材が0～100℃で容易に結晶化しないものであり；

c) 母材中の液体がエチレンカーボネート又はジアルキルホルムアミドであるか又はこれを含有しており；そして

d) セル電極間の固体電解質の層が可能な限り薄くそして電極によってかつこれらの間で支持されている場合、特にアノード及びカソード材料、電極の厚さ及び固体電解質中の塩及びその濃度を最適なものにす

工程の順序は勿論、所望の変更を行って逆にすることができる。例えばカソードが金属膜であるか又は前記したとき複合体であるかに応じて、カソードをアノードについて述べたとき導電性支持体コア又は固体電解質上に施し得る。後者の場合にはカソード母材を（固体電解質について前記したとき）支持体上に、先駆体を該支持体上に被覆することにより、その場で、形成させることが望ましい。アノードについてはかかる支持コアは導電性ワイヤーであるか又はこれを包含し得る。カソード又は（ゲル状被覆剤のごとき）その先駆体は例えばニッケルワイヤー集電体の周囲に押出し得る。ついで固体電解質又はその先駆体をカソードに被覆しつつ先駆体を前記したごとく固体電解質に転化し得る。最後に、支持された金属アノード、例えばリチウム被覆金属箔及び絶縁体シース又は例えばリチウム被覆金属化絶縁体シースを施す。

ついで、両方の場合、絶縁体シースを端子の周囲でシールしつつ更に封入を行う。

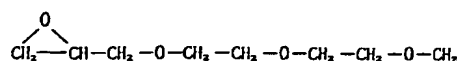
ることにより、更に高いエネルギー密度を得ることができる。

本発明を次の実施例により説明する。固体電解質の製造及び特性及びこれに基づくカソードは次の製造例に例示する。

製造例1

エチレンオキシド(EO)/メチルジゴールグリシジルエーテル(MDGE)/アリルグリシジルエーテル(AGE)母材前駆体（未架橋三元重合体）(D1)の製造

メチルジゴールグリシジルエーテルは次式：



を有する。

E J VandenbergのJournal of Polymer Science パートA-17巻525～567頁(1969)に記載の方法に従って触媒を次の如く調製した。0℃へのヘプタン中のEt₃Al(Etはエチル基を意味する)の25%溶液を無水ジエチルエーテルで希釈して0.5モル/ℓの濃度にし、0℃に冷却し、水(0.5モル/モ

ルEt, Al)を攪拌しながら15分間に亘って滴加した。アセチルアセトン(0.5モル/モルEt, Al)を攪拌しながら0℃で滴加した。0℃での攪拌を15分間持続させ：これに続いて室温で一夜攪拌した；全ての工程は不活性な窒素雰囲気下で行なった。

次の材料；MDGE(19ml)、AGE(4ml)及びトルエン(200ml)を、攪拌した且つ窒素で掃気した400mlの不銹鋼オートクレーブに装填した。ついで前記で調製した触媒(18ml)及びエチレンオキシド(液体として10ml)を全体を攪拌し続けながら添加し、温度を2時間で110℃に昇温させた。生じた高温の粘稠な重合体溶液を、5mlのメタノールを含有する1lのジャー中に排出して触媒を失活させた。オートクレーブを全部で500mlのトルエンを用いて2回高温で洗浄した。洗浄液に重合体溶液を加えて増量させ且つ完全に混合した。

重合体溶液を300mlの容量まで回転蒸発させ、通風室中でポリエステルレイ中に注入しついで一夜放置して溶剤を蒸発させた。最後に三元重合体を80°の真空炉中で乾燥させて18.4gの粘稠な

させた。厚さ200μのフィルムを真空下、80℃で4時間乾燥させて痕跡量の水又は溶剤を除去しついで或る範囲の温度に亘ってそのイオン導電度を標準ACインピーダンス法により測定した。20℃での導電率 $= 2 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$

ii) 母材前駆体(未架橋重合体)中への塩の配合：該前駆体の架橋による母材の形成

a) 1gの三元重合体(D1)を攪拌しながら25mlのアセトニトリルに溶解させついでリチウムリフレートを添加して16:1の酸素：リチウム比を得た。1.0重量%の無水ベンゾイルパーオキシドを該溶液に添加し、これを前記の如く注入し、窒素気流下で厚さ200μのフィルムにした。

110℃で30分間真空炉中で加熱することによりフィルムを軽度架橋させた。

導電率(20℃) $= 3.5 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$

b) 三元重合体(D1)(85重量/重量%)とリチウムトリフレート(13重量/重量%)とベンゾイルパーオキシド(2重量/重量%)とのアセトニトリル溶液を注型してフィルムにし、このフィルムを前

ゴム状生成物を得た。

溶剤としてのジメチルホルムアミド中に臭化リチウムを用いてゲル透過クロマトグラフィーにより生成物の分子量を測定した。

分子量 $= 380,000$

100MHzのNMRを用いて最終三元重合体中に配合された3種の単量体の相対量を測定して次の結果を得た：

77.9モル%のEO

17.5モル%のMDGE

4.6モル%のAGE

i) 母材前駆体(未架橋重合体)中への塩の配合：未架橋フィルムの導電率の測定

窒素雰囲気下に攪拌しながら、1gの三元重合体(D1)を25mlの無水アセトニトリルに溶解させた。リチウムトリフレート(CF₃SO₃Li)を上記で得られた溶液に添加して重合体中に存在する酸素原子とリチウム原子とに16:1の比率とした。

該溶液をガラス/ポリテトラフルオールエチレン成形型に注入し、溶剤を窒素流の下で徐々に蒸発

記a)の如く硬化させて厚さ50μのフィルムを得た。

iii) 母材中への液体の導入：プロピレンカーボネート(PC)の付加

無水プロピレンカーボネートを除湿器の底部に装入し、分子篩をそれに添加した。前記ii) a)からの乾燥した架橋フィルムを室温で1~2mmHgの全圧で適当な期間、液体より上方の蒸気空間に配置した。一般に重合体の重量に基づいて1時間当り約25%のプロピレンカーボネートが吸収され、この割合は少なくとも4時間実質的に一定である。固体電解質(E1.1)~(E1.3)をこの方法で製造した。

次の液体を用いて前記の方法を反復して次の固体電解質を製造した；

スルホラン (E1.4)及び(E1.5)

メチルジゴールカーボネート (E1.6)及び(E1.7)

N-メチルピロリドン (E1.8)及び(E1.9)

全て以下の表に列挙した。

前記ii) b)からの乾燥架橋フィルムを50%重量が増大するまでPCで同様に処理して固体電解質

(E1.10)を得た。

これらの固体電解質フィルムは全て取扱いが容易で適度な寸法安定性を有していた。

該フィルムはセル中で使用する前は乾燥状態に保持した。

製造例 2

メトキシポリエトキシエチル メタクリレート (MPH) 母材前駆体 (単量体) (D2.1) の製造

メトキシ PBG350、 $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7.5}\text{-OH}$ (145.8 g ; 4A分子篩上で乾燥した) と HPLC 品位のメチレンクロライド (80ml) とジメチルアミノピリジン (4.24 g) とを機械的攪拌機を備えた 500ml のフラスコに添加した。このフラスコを冷水浴に浸漬し、無水メタクリル酸 (94% 純度 65.0 g) を滴下漏斗から 30 分に亘って添加した。反応混合物を室温で 17 時間攪拌した。該溶液を分離漏斗に移送し、 $2 \times 200\text{ml}$ の希 HCl (360 の ml 水中の 40ml 濃 HCl)、続いて $2 \times 200\text{ml}$ の炭酸水素ナトリウム 10% 溶液、続いて $2 \times 200\text{ml}$ の水で洗浄した。

得られた溶液を $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ 上で乾燥させ、濾過

無水 THF (10.0ml) 中の MTS (5.5×10^{-3} g) の攪拌溶液に (D2.1) (3.0 g)、AM (0.11ml) 及び TBAF (1M THF 溶液の $2 \mu\text{l}$) を添加した。該混合物を加温し、室温で一夜攪拌した。非常に粘稠な透明溶液に 50ppm のイルガノックス 1010 抗酸化剤を添加し、溶液を窒素気流中でポリエステルトレイに注型した。最後の痕跡量の THF は真空炉中で 60°C で 4 時間加熱することにより除去した。

生成物の分子量は溶剤としてジメチルホルムアミド中の臭化リチウムを用いてゲル透明クロマトグラフィーにより測定した。

分子量 = 113,000

CDCl_3 中で 100MHz の NMR を記録した。共重合体中に遊離の単量体は実質上存在せず、MP350M 単位と AM 単位との比率は 9 : 1 であった。

i) 母材前駆体 (未架橋共重合体) 中への塩の配

合：前駆体の架橋による母材の形成

共重合体 (D2.2) (1 g) を 25ml のアセトニトリルに攪拌しながら溶解させ、リチウム トリフレートを加えて 16 : 1 の酸素 : リチウム比を得た。

した。イルガノックス (Irganox) 1010 抗酸化剤 (0.5 g) を添加し、溶液を回転蒸発させ次いで攪拌しながら真空管路内を 2.5 時間、ポンプ輸送した。

最後に、MPM を同様に真空下 (5×10^{-3} ミリバール) にある短い管路上で 230°C で蒸留した。収量 115 g、必要となるまで冷凍庫で貯蔵した。

MPH / アリルメタクリレート (AM) 母材前駆体 (未架橋共重合体) (D2.2) の製造

AM (Aldrich 社から入手) を使用前に真空下で蒸留し、ついで 4 A 分子篩のカラム中を流下させて最後に残留していた痕跡量の水を除去した。1-メトキシ-1-メチルシロキシ-2-メチルプロポ-1-エン (MTS) Aldrich 社から入手) を使用前に蒸留し、冷凍庫内の PTFE 容器中に貯蔵した。1 M の THF 溶液として供給されるテトラブチルアンモニウムフルオライド (TBAF) (Aldrich 社) を 2 日間 CaH_2 上に貯蔵し、使用前に濾過した。

全ての操作は火炎で乾燥したガラス装置中で窒素雰囲気下で実施した。

1.0 重量% の無水ベンゾイル パーオキシドを該溶液に添加し、これを製造例 2 ii) の如く窒素気流下に注型して 200μ のフィルムにした。このフィルムを 110°C で 30 分間真空炉中で加熱することにより架橋させた。

導電率 = $3.25 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$ (製造例 7 の如く測定した)。

ii) 母材中に液体への導入 ; PC の付加

同様な吸収率を用いて製造例 1 iii) の如く操作して固定電解質 (E2.1) ~ (E2.3) を得た。全て後記の表に列挙した。

製造例 3

BO / MDGE 母材前駆体 (特殊な架橋性基を有していない未架橋共重合体) (D3) の製造

AGE を省略し、22ml の MDGE を用いたこと以外は製造例 1 の如く操作した。

収量 15 g : 分子量 431,000 : MDGE モル % 31.1。

i) 母材前駆体 (未架橋共重合体) 中への塩の配

合：前駆体混合物の架橋による母材の形成

共重合体 (D3) (1.062 g) と無水ベンゾイル パ

ーオキシド(0.0244 g)とを、攪拌しながら25mlのアセトニトリルに溶解させ、ついでリチウムトリフレートを追加して16:1の酸素:リチウム比を得た。溶液を前記の如く注型して窒素気流下で200μのフィルムにした。このフィルムを110℃で4時間真空炉中での加熱することにより架橋させた。この方法で製造した架橋結合フィルムは成形型から取出すのにきわめて困難であった。

成形型を液体窒素中に浸漬した場合には、フィルムは通常きれいに分離する。このフィルムを80℃で3時間真空炉中で加熱することにより再乾燥させた。

架橋した共重合体フィルムの導電率=20℃で $6 \times 10^{-6} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ (製造例7の如く測定した)。

ii) 母材中への液体の導入;PCの付加

製造例1 iii)の如く操作して固体電解質(E3.1)~(E3.3)を得、これらは全く以下の表に列挙した。

製造例4

メタクリレート末端キャップ-ポリ(エチレンエーテルカーボネート)(メタクリロキシ-ポリ(エ

ノピリジン(0.1g)を上記の生成物であるヒドロキシル基末端停止オリゴマー(5g)に添加し続いて無水メタクリル酸(2.17g:Aldrich製、純度94%)を追加した。反応混合物を80℃で3時間磁気攪拌した。過剰の無水メタクリル酸を80℃で真空下で留去した。樹脂を塩化メチレンに溶解させ、分離漏斗に移送し、希HClで1回次いで水で三回洗浄した。溶液を $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ で乾燥させ、濾過した。200ppmの4-メトキシフェノール抗酸化剤を添加し、ついで溶液を塩化メチレンの大部分が除去されるまで回転蒸発させた。塩化メチレンの残り分は4時間に亘って乾燥空気流中で除去した。

1) 母材前駆体(単量体)中への塩の配合;前駆体混合物の重合及び架橋による母材の形成

HPLC等級のアセトニトリル(20ml)中で樹脂(D4)(2.357g)、リチウムトリフレート(0.3749g)及び無水ベンゾイルパーオキシド(0.046g)から注型用溶液を窒素雰囲気下、攪拌しながら製造した。

この溶液2mlを離型剤で被覆したガラス成形型中に装入した。炉に窒素を吸込みながら成形型を

キシカルボニルオキシエトキシ)エチルメタクリレート)母材前駆体(単量体)(D4)の製造

側管を備え且つ窒素下に保持した試験管中でジエチレングリコール(27.7g)及びジブチルカーボネート(44.5g)を装入した。ナトリウムエトキシド溶液(1.02モル溶液1ml)を注射器により添加した。反応混合物を磁気攪拌した。試験管を150℃の油浴中に浸漬した。温度を大気圧下で1時間に亘って200℃に昇温した。装置中の圧力は3時間に亘って徐々に数mmHgまで低下させてブタノールを実質的に完全に留去した。

冷却後、非常に粘稠な生成物の樹脂をクロロホルム(100ml)に溶解させ、分離漏斗中で希HCl(40mlの水中の濃HCl、10ml)で洗浄し次いで水(3×60ml)で洗浄した。

該溶液を回転蒸発させ、樹脂を180℃で2時間真空下で乾燥させた。

分子量は136℃の安息香酸メチル中でVPOにより測定した結果、 $1810 \pm 10\%$ であることが認められた。

窒素で被覆した反応フラスコ中でジメチルアミ

炉に入れた。温度を2℃/分の割合で110℃に昇温させ、2時間110℃に保持し、一夜で室温まで徐々に冷却した。

澄明でゴム状のフィルムを成形型から容易に引出し得た。

20℃での導電率= $1.3 \times 10^{-5} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$

(製造例7の如く測定した)。

ii) 母材中への液体の導入;PCの付加

製造例1 iii)の如く操作して後記の表に挙げた固体電解質(E4.1)を得た。

この方法によりフィルム中に別量のプロピレンカーボネートを配合するのは困難なことが判った。別法においては、プロピレンカーボネート(1モル)に溶かしリチウムトリフレートの無水溶液中にフィルムを懸濁させた。得られたフィルムは濾紙の間で加圧することにより乾燥させた。この方法がある範囲の液体について乾燥箱中で行って後記の表に挙げた固体電解質(E4.2)~(E4.4)を得た。

製造例5

i) 塩を含有するMPM/ポリエチレングリコールジメタクリレート(PDM)母材(架橋重合体)のワンポット製造

ポリエチレングリコール 400ジメタクリレート (0.5g; Palysciences社製)とMPM(D2.1)(2.0g)と無水ベンゾイルパーオキシド(0.02g)とを20mlのHPLC等級のアセトニトリル中に同時に溶解した。リチウムトリフレート将该溶液に添加してオリゴマー中に存在する酸素原子とリチウム原子との比率を16:1とした。

この溶液2mlを注型し、ついで製造例4の如くに硬化させた;但し硬化は80℃で24時間行った。

ii) 母材中への液体の導入;PCの付加

製造例1 iii)の如く操作して固体電解質 (E5.1)~(E5.4)を得た;これを全て後記の表に列挙した。

製造例6

ポリシロキサン母材前駆体(未架橋共重合体)(D6)の製造

た。得られた溶液を導電セルの不銹電極上に流延し、溶剤を空気中で1時間蒸発させた。

ii) 前駆体の架橋による母材の形成

共重合体で被覆した電極を以下に記載した如く空気中及びアルゴン中で硬化させた。

空気

電極を炉中で140℃に迅速に加熱しついで20分間140℃に保持した後、直ちに炉から取出した。

導電率は $5.2 \times 10^{-10} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$ (製造例7の如く測定した)であった。フィルムの厚さは170 μ であった。

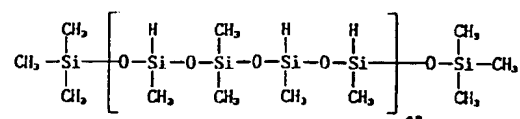
アルゴン

アルゴンでフラッシュ洗浄した炉中でフィルムをアルゴン雰囲気下に注型し且つ放置した。炉を25分間60℃に加熱した後、一夜で室温まで徐々に放冷させた。

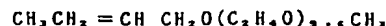
iii) 母材中への液体の導入;PCの付加

電極に結合させている間に、PCを製造例1(iii)の如く前記の「空気」フィルム中に配合して固体電解質(E6.1)~(E6.3)を得た;これらを全て後記

次式:



のケイ素化合物(4g)及び次式:



の化合物(6g)を無水トルエン(10ml)に溶解させてついで $\text{PtCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ に溶液(1mgを1mlのトルエンに溶解させた溶液)1.0mlを添加した。

この混合物を N_2 下で2.5時間還流させてかなり粘稠な溶液を得た。トルエンを真空中に除去してきわめて粘稠な共重合体(D6)を得た。

i) 母材前駆体(未架橋の共重合体)中への塩の配合

6.218gの共重合体(D6)及び0.6223gのリチウムトリフレート(O:Li比=20:1)を攪拌しながら5mlのアセトニトリルに溶解させた。5mlのジオキサンを添加してアセトニトリルの蒸発を減少させ

の表に示した。(フィルムは電極から剥離することがかなり困難であるが、前記したごとく液体溶剤中に浸漬することになり通常きれいに分離できるであろう)。

製造例7

固体電解質の導電率の測定

前記固体電解質フィルムのイオン導電率はソラトルロン(Solartoron)1250周波数応答分析器を用いて標準ACインピーダンス法により測定した。結果を次の表に示すが、表中「液体%」は固体電解質の液中の重量%であり、「増大率%」はフィルムの重量を100重量部と考えた場合の最終処理工程において末尾から2番目のフィルムによって吸収された液体の重量部数であり、導電率は次の括弧に示していない限りは20℃での値である。

表

固体電解質	液体 (%)	増大率 (%)	電導率 ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^{-1} \times 10^4$)
(E1.1)	16.7	20	1.6 (25)
(E1.2)	28.6	40	3.0 (25)

(E1.3)	37.5	60	5.4 (25)
(E1.4)	33.2	47	0.52
(E1.5)	49.3	96	0.96
(E1.6)	13.0	15	0.17
(E1.7)	44.4	80	0.39
(E1.8)	41.2	71	1.55
(E1.9)	60	150	4.8
(E2.1)	16.7	20	1.1
(E2.2)	28.6	40	2.15
(E2.3)	37.5	60	3.6
(E3.1)	15	18	1.3
(E3.2)	20	25	1.8
(E3.3)	33.3	50	3.6
(E4.1)	33.3	50	0.23
(E4.2)		80	1.2
(E4.3)		140	2.0
(E4.4)		180	0.48
(E5.1)	28.8	40	2.3
(E5.2)	33.3	50	3.2
(E5.3)	37.5	60	4.0

(E5.4)	41.2	70	5.2
(E6.1)	16.7	20	1.0
(E6.2)	28.6	40	2.3
(E6.3)	40.0	66	6.0 **

・増大率(%)添加した塩を包含し得る

・製造例6の如く測定した。

製造例8

固体電解質を含有する複合カソード(C1)の製造

85重量/重量%の三元重合体(D1)の代りに、50重量/重量%が三元重合体(D1)であり残りの50重量/重量%が MnO_2 粉末(45重量/重量%)とカーボンブラック粉末(5重量/重量%)との分散物である混合物85重量/重量%を含む以外は前記製造例1 ii) b)で述べたもの同一の溶液を、製造例1 ii) b)と同様に注型し且つ硬化させて厚さ60 μ のフィルムカソード(C1)を得た。

製造例9

固体電解質を含有する複合カソード(C2)の製造

“導電性” MnO_2 粉末(2.00g)とカーボンブラック粉末(0.60g)の分散物を含有するアセトニトリル

(25g)中の三元重合体(D1)(2.25g)、リチウムトリフレート(0.60g)及びベンゾイルパーオキシド(0.5g)の溶液を製造例8のごとく注型してフィルムを得た。フィルムは真空下、89℃で3時間乾燥した。

製造例10

固体電解質(E7)の製造

アセトニトリル(25g)中の三元重合体(1.00g)、リチウムトリフレート(0.22g)及びベンゾイルパーオキシド(0.02g)の溶液を製造例9と同様に注型してフィルムを得た(但し、架橋と乾燥は行わなかった)。

実施例1

固体電解質を包含しているセル集成体

本発明による電気化学的セルを添附図面(安分比例でない)を参照して以下に記載する。

セル集成体(CA1)

この集成体を第1図～第3図に示す。

第1図はセル集成体の側面図であり、第2図は第3図のAA線に沿って見たセル集成体の縦断面図

であり、第3図は第1図のBB線に沿ったセル集成体の横断面図である。

伸長セル(CA1)は太さ500 μ mのアルミニウム製単一ストランドワイヤーコア4からなる；このコアはリチウム及び/又はリチウム-アルミニウム合金アノード3からなる厚さ50 μ mの被覆を有しておりかつ固体電解質(E1.10)からなる伸長同軸ケーシング1によって外装されている。このシースワイヤーは更にカソードフィルム(C1)の層2により外装されている。

このセルはその周囲が、それ自体内部表面がニッケル製集電体被膜6(厚さ100 μ m)で被覆されている、ポリエステル(Melinex: ICI社製、厚さ120 μ m)のフィルム5で被覆されている。セルの一方においては、チューブ状フィルムの弧状(arcuate)部分は伸長して、金属表面8を有するラグ7を形成している。セルの他方の端部においては、アノード3によって被覆されていないワイヤーコア4の端部21が同様にセルの残りの部分より先まで軸方向に伸長している。

被覆セルは空気及び水不透過性の遮断層重合体 (Uiclan, ICI社製) の層10中に封入する; この場合、(場合により適当な端子を取付けて)セルを外部接続部材に連結するのに使用する、層10から突出しているワイヤー端部21とラグ8とを残しておく。

部品は全てのプラスチック製部品又はプラスチック含有部品が隣接する部品に対して弾力的にバイアス(bias)するように設計されておりかつこのような状態で適用されている。

セル集成体(完全に封入されたもの)は全体の直径が3mm以下でありかつ許容される内部抵抗と両立し得るとき長さをも有する。

前記した部品材料を使用する、この形式と寸法とを有するセル集成体は3~4ボルトの開回路電圧と良好な定常操作電流(steady working current)(その最大値はセルの長さにより変動する)とを有する。所望に応じて電圧、最大電流及び/又は出力密度を最適なものにするために、例えば寸法を変更することにより上記セルと同種の

ものを製造し得る。かかるセルの同種物及び隣接物はセルの部品材料を変更することにより製造し得る; このことは例えば好ましくない副反応において不活性な、本発明の範囲にある任意の他の適当な導電性を有する材料を使用することにより、例えば電極中の金属及び/又はその支持体及び/又は集電体、又は、固体電解質中又はこれを含むカソード中の材料を変更することにより行い得る。かかる変更はセルの電氣的及び/又は機械的性質を最適なものに行い得る。

セル集成体(CA2)

この集成体は第4図~第6図に図示させている。

第4図はセル集成体の側面図である。

第5図は第6図のCC線に沿ったセル集成体の縦断面図である。

第6図は第4図のDD線に沿ったセル集成体の横断面図である。

伸長セル(CA2)は直径3.2mm、長さ80mmのリチウムワイヤー4からなる。このワイヤーは長さ70mm、全直径2mm以下の固体電解質フィルム(E7)からな

るロール1により包装されている; ロールの各端部から突出してワイヤー4の長さ10mmの部分21が残されている。包装ワイヤー(4+1)は固体電解質のロール1と同軸的に隣接するカソード(C2)のロール2により包装されている。

カソード(ロール)2は放射状に突出するラグ8をも有するニッケル箔集電体のループ5により包装されておりそしてワイヤーアノード4はその周囲にラグ18をも有する同様のループ15をも有する。全体は遮断層エポキシ樹脂(Araldite)(厚さ0.5mm)の層10中に封入されているが、ラグ8及び18だけは突出している。セル集成体は全体で3mmの直径をも有する。

セル(CA2)を製造するにあたっては、リチウムワイヤー4をジエチルエーテル中で洗浄して貯蔵油を除去しついで全体をエメリーペーパーで研磨して電解質の接着性を良好にする。注型フィルム(E7)(製造例10)をその注型リングから半分取出しそして2つの平行な端部が70mm以上離れないように切りそろえついで平行な端部がワイヤー4を横

断するようにワイヤー4上に巻付ける。複合カソード(C2)の注型フィルム(製造例9)を同様に処理し、包装ワイヤー(4+1)の周囲に巻付ける。ニッケル箔ストリップ5をカソード2の周囲に強固に巻付けかつそれ自体を結合させて放射状に突出するラグ8を形成させる。同様のストリップ15を使用してワイヤー4の周囲に引出しループ(lugged loop)を形成させる。Aralditeの層10を集成体の周囲に流延し、ラグ8及びラグ18だけを突出させる。

集成体(CA2)は 24mm^2 の作動表面と3.43Vの開回路電圧をも有する。この集成体は高い電流流出(current drain)下での分極により惹起される電圧降下に対して良好な性能を示す。

製造例11

固体電解質を含有する複合カソード(C3)の製造

MnO_2 粉末の代りにポリフェニレン粉末を用いたこと以外は製造例8で使用した溶液及び分散物を同様に処理してフィルムカソード(C3)を得た。

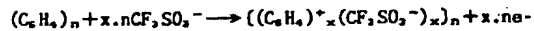
用いたポリフェニレンはICI社により供給され

るか及び／又は欧州特許公開第76,605号及び第107,895号公報に記載された方法によって製造し得る。

実施例2

カソード(C1)及び(C2)の代わりにカソード(C3)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてセル集成体を製造した。

この集成体をセルとして使用する前に50 μ Aの一定電流で予備充電して次の如きポリフエレンをp-ドーピングした：



固体電解質を含有する別の複合カソードの製造

前記表の全ての固体電解質の前駆体を製造例8、9及び10の潜在的酸化体と共に用い且つ同様に処理をすることにより対応の複合カソードを形成できる。

実施例3

固体電解質を含有する別のセル集成体

前記表中の全ての固体電解質（場合によっては製造例13の対応する複合カソードと共に）を用い

て実施例1と同様のセル集成体を形成できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によるセル集成体の側面図であり、第2図は第3図のAA線から見たセル集成体の縦断面図であり、第3図は第1図のBB線から見たセル集成体の横断面図である。これらの図中、1は固体電解質フィルム、2はカソードフィルム、3はアノード、4はワイヤーコア、5はポリエステルフィルム、6はニッケル集電体被覆、7はラグ、8は金属面、9は不透過性重合体層を表わす。第4図は本発明による別のセル集成体の側面図である。第5図は第6図のCC線に沿ったセル集成体の縦断面図である。第6図は第4図のDD線に沿ったセル集成体の横断面図である。これらの図中、1は固体電解質ロール、2はカソードロール、4はリチウムワイヤー、5はニッケルホイールストリップ、8及び18はラグである。

図面の浄書(内容に変更なし)

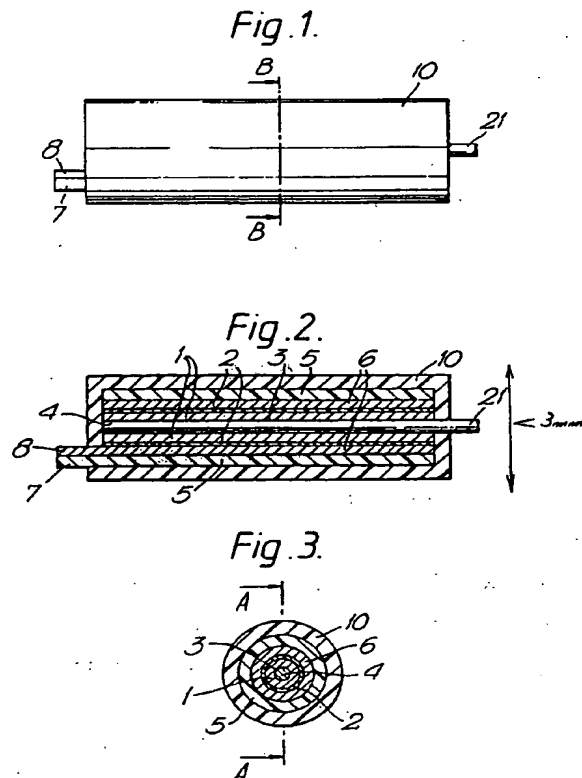


Fig. 4.

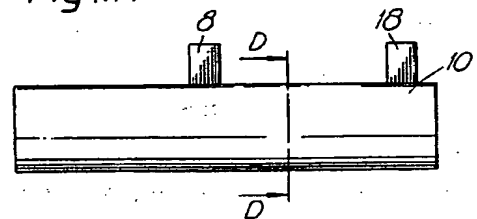


Fig. 5.

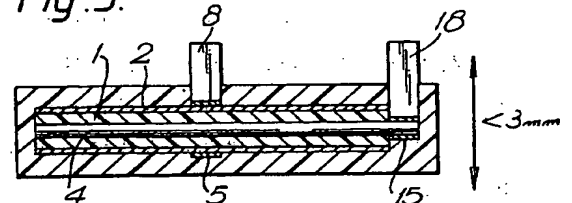
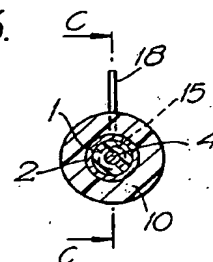


Fig. 6.



手続補正書 (方式)

平成 1 年 6 月 2 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 46688 号

2. 発明の名称

電気化学的又は電解装置及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 イギリス国、ロンドン、エス、ダブリュ、1、ビー、
3・ジエイ・エフ、ミルバンク、インベリアル・
ケミカル・ハウス (番地その他表示なし)

名 称 インベリアル・ケミカル・インダストリーズ・
ビーエルシー

4. 代 理 人

〒105 住 所 東京都港区西新橋1丁目1番15号
物産ビル別館 ☎ (591)0261

(6645)氏 名 八 木 田 茂



5. 補正命令の日付 平成 1 年 5 月 1 5 日

6. 補正の対象 図 面

7. 補正の内容 別 紙 の と お り

(図面の浄書内容に変更なし)



古川 式 書